

Geokemiska effekter av precisionsbehandling av sura sulfatjordar

Pro gradu-avhandling

I geologi och mineralogi

Naturvetenskaper och teknik

Åbo Akademi, hösten 2018

Jussi Hyvönen, 36938

Jussi Hyvönen, 2018. *Geokemiska effekter av precisionsbehandling av sura sulfatjordar.* Pro gradu-avhandling i geologi och mineralogi för filosofie magisterexamen. 35 sidor, 16 figurer och 2 tabeller. Åbo Akademi. Fakulteten för naturvetenskaper och teknik.Handledare Peter Österholm och Krister Dalhem.

Abstrakt

I denna avhandling undersöktes de geokemiska effekterna av kemiska precisionsbehandlingar av de hydrologiskt aktiva makroporerna i en sur sulfatjord. Experimenten gjordes i laboratorieskala, där suspensioner av kalkprodukter pumpades in i en kolonn. Vid kontakt med atmosfäriskt syre oxiderar sura sulfatjordar och bildar svavelsyra. Syran löser ut metaller och orsakar sura och metallrika utloppsvatten från ifrågavarande jordar vilket leder till stora miljöproblem. Oxidationen katalyseras också av svaveloxiderande mikrober i låga pH-förhållanden.

Avhandlingens hypotes är att aciditeten i jorden kan neutraliseras, pH höjas och metallutsläppen kan minska i vattendrag med hjälp av behandling med kalkprodukter (CaCO_3) och torv. C2 och EnrichBio (PCC) var kalkprodukterna som användes i laboratorieexperimenten. C2 är en finkornig kalkprodukt med en median partikelstorlek på $2,5\ \mu\text{m}$. PCC (precipitated calcium carbonate) är syntetiskt framställd kalk ($<1\ \mu\text{m}$) blandat med ett miljövänligt dispersionsmedel som bryts ner i marken. Torven som användes var i finmalen form med låg förmultningsgrad. Målet med att höja pH var att göra förhållanden mindre gynnsamma för svaveloxiderande mikrober samt att immobilisera metaller och målet med torven var att skapa reducerande förhållande istället än oxiderande.

Prov tagna från en sur sulfatjord från Korsholm, Österbotten, behandlades med C2, PCC, torv, och en blandning av C2-torv samt PCC-torv. Proven analyserades för pH, Fe^{2+} , elektrisk konduktivitet (EC), total reducerbart svavel (TRS) och vattenlöslig sulfat (SO_4) för att få en överblick om behandlingarna har haft en effekt på oxidationen och om reducerande förhållanden skapats. Analyser på lakvatten- och jordprov gjordes från sprickytor samt inre jordmaterial. Dessutom analyserades sprickor i jordprov med mikro-XRF för att se hur behandlingslösningarna, framförallt Ca från kalkprodukterna, spridit sig i spricksystemen.

Med C2- och PCC-behandlingarna kan pH höjas till ett neutralt värde i sprickytor. Järnhalterna sjönk för PCC-behandling på prov från sprickytor. I prov från det inre jordmaterialet sjönk halterna för järn efter alla behandlingar. Halterna för TRS i behandlade jordprov var väldigt låga och det kunde inte påvisas att TRS (omvandling av sulfat till sulfid) skulle ha ökat på grund av behandlingen. Spridningen av kalk förefaller vara begränsad till de stora sprickorna.

Innehållsförteckning

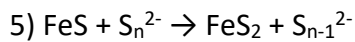
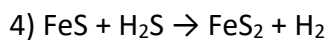
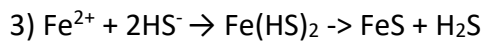
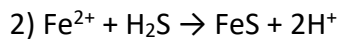
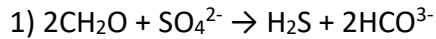
1.	Introduktion	1
2.	Material och metoder	5
2.1.	Studieområde.....	5
2.2.	Provtagning	7
2.3.	Kolonnexperiment	8
2.4	Laboratoriearbete	9
2.4.1	Svavelspeciering.....	10
2.4.1	Bestämning av Fe^{2+} med spektrofotometri.....	12
2.4.2	Mikro-XRF.....	14
3	Resultat	15
3.4	Inre jordmaterial	15
3.5	Sprickytor	16
3.6	Spatial spridning av element i spricksystem	18
3.7	Elementkoncentrationer i lakvatten	25
4	Diskussion	25
5	Slutsatser.....	31
6	Erkännande	33
7	Litteraturförteckning.....	33

1. Introduktion

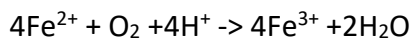
Sura sulfatjordar är sulfidrika sediment som orsakar stora miljöskador årligen på grund av deras aciditet och potential att mobilisera metaller. När sura sulfatjordar kommer i kontakt med atmosfäriskt syre oxiderar de och frigör aciditet. Utloppsvattnet från dessa jordar är ofta mycket sura, rika i sulfat och kan innehålla spårmetaller och tungmetaller så som Cd, Co, Cu, Mn, Ni och Zn (Österholm & Åström 2002). Utsläpp från sura sulfatjordar påverkar biodiversiteten av makrofytter samt bentiska invertebrater och kan orsaka omfattande fiskdöd (Fäلتmarsch 2010). Syra och metaller påverkar vattenkvalitén och kan också korrodera betong och stålstrukturer (Ward 2004). Metallerna är bundna till mineral och lakas ur tillsammans med svavelsyra (H_2SO_4), som bildas vid oxidation av dessa jordar (Österholm & Åström 2002).

Sura sulfatjordar kan delas in i potentiella, aktiva och postaktiva sulfatjordar. Sura sulfatjordar är potentiella ifall de befinner sig i anaeroba förhållanden och innehåller en mängd sulfider som vid oxidation sänker pH under 4. Sulfidsediment bildas ofta i association med brackvatten-sediment i kustnära kärr, estuarier och floddeltan (soil survey staff 2015). Dessa sediment har neutrala pH-värden under reducerande tillstånd, bruna Fe(III) fällningar och en typisk grå eller svart färg (Boman m.fl. 2008). Sedimenten innehåller järnmonosulfider (FeS) och pyrit (FeS_2), som är stabila i reducerande tillstånd. När sedimenten kommer i kontakt med atmosfäriskt syre via isostatisk landhöjning eller antropogen påverkan, så som dränering eller jordbruksanvändning, oxiderar de och orsakar utsläpp av metaller och syra (svavelsyra) i vattendrag. I allmänhet är pyrit den huvudsakliga källan för svavel i sura sulfatjordar och bara 0,01 % av svavlet kommer från metastabila järnsulfider (mackinavit och greigit). Mackinavit och greigit kan klassas som AVS (acid-volatile sulfides, eng.) på grund av deras löslighet i syra (Schieber 2001). På både finska och svenska sidan av Bottniska viken förekommer det dock högre koncentration av metastabila järnsulfider på grund av brackvatten-sediment och fraktionen kan vara upp till 50% av det totala svavlet (Boman 2008). Järnsulfider bildas i marina sediment

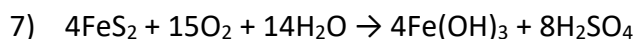
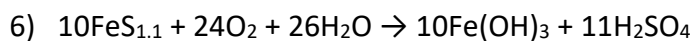
via bakteriell reduktion av havsvattensulfat. Bakteriell reduktion av sulfat (SO_4^{2-}) producerar vätesulfid (H_2S)(reaktion 1). Vätesulfiderna reagerar sedan med järn och bildar järnsulfider enligt reaktion 2 och 3. Härfter kan pyrit bildas från vätesulfider och akvatiska polysulfider enligt två olika reaktioner (4 och 5)(Boman m.fl. 2008;Boman m.fl. 2010).



Under reducerande förhållanden i neutrala pH är järnet i bivalent form (Fe^{2+}) och bunden till metastabila järnsulfider och pyrit. Men när järnsulfiderna utsätts för oxidation, bildas Fe^{3+} snabbt från oxidation av Fe^{2+} och mobiliseras med O_2 enligt reaktionen



En aktiv sur sulfatjord bildas då oxidation sker. Hastigheten av syraproduktion beror på oxidationshastigheten av pyrit och monosulfiderna. Faktorer som påverkar oxidationen är tillgång till syre, temperatur, pH, sulfidernas ytareal, koncentrationen av trevärt järn och mikrobiell påverkan (Ward 2004). Oxidationen av järnsulfiderna och pyrit sker enligt reaktionerna 6 och 7, där järnhydroxid samt svavelsyra bildas, som sänker jordens pH och löser metaller (Boman 2009). Pyritens oxidationsreaktion är långsammare till början, men blir snabbare då pH sjunker.



Den ursprungliga oxidationen av pyrit sker med molekylärt syre men när Fe^{3+} bildas, blir järnet den huvudsakliga oxidanten av pyrit. När pH sjunker under 4 blir de svaveloxiderande mikroberna aktiva. Monosulfiderna är dock mycket mer reaktiva än pyrit och kan oxidera redan i högre pH-förhållanden (Ward 2004).

Fe^{3+} kan fortsätta oxidationen av pyrit som finns kvar och bilda järnhydroxider och syra (reaktion 7)(Ward 2004). Oxidationen katalyseras av sulfidoxiderande mikrober i låga pH (Wu m.fl. 2013). I närvaro av *Thiobacillus ferrooxidans* påskyndas oxidationen av bivalent järn (Fe^{2+}) till trivalent järn (Fe^{3+}) i sura förhållanden (Boman 2008).

Thiobacillus ferrooxidans är autotrofiska mikroorganismer som får sin energi genom att oxidera Fe^{2+} eller reducerade svavelspecies och är den huvudsakliga oxidationsfaktoren i pH-förhållanden under 4. Oxidationen av pyrit sker till en stor del på grund av *Thiobacillus thiooxidans*. Dessa mikroorganismer är huvudsakligen aktiva i väldigt låga pH (<4), vilket tyder på att den initiala pH-sänkningen inte orsakas av biologiska faktorer (Arkesteyn 1980).

I postaktiva sura sulfatjordar har vittring och pedogenes påverkat det översta skiktet så att sulfidmineral inte mer är närvarande och pH stigit (Fanning 2006).

Sulfatjordarna används aktivt på grund av att de är bördiga odlingsmarker. Sura sulfatjordar förekommer runtom i världen på kustområden såsom Australien och Baltiska havet. De största områden med sura sulfatjordar i Europa befinner sig i Finland i Österbotten (Wu m.fl. 2013). Under våren och hösten spolas större mängder väldigt surt och metallrikt utloppsvatten ut i vattendragen på grund av kraftiga regn och smältvatten från snö (Toivonen 2013). Genom kemiska behandlingar med kalkprodukter och torv kan sura sulfatjordarnas pH höjas, syra och metallutsläpp minskas (Dalhem m.fl. 2018), samt minska den mikrobiella oxidationens roll och förstärka svavelreducerande bakteriers roll. Nästan allt vatten i dessa jordar transporteras via hydrologiskt aktiva sprickor, så kallade makroporer.

Syftet med denna avhandling är att testa kemiska precisionsbehandlingsmetoder för sura sulfatjordar i laboratorieskala. Fokus är att nå de oxiderade jordlagren. I experimenten undersöktes behandling med suspensioner av kalkprodukter (CaCO_3) och torv, separat och i blandning, som oxidationsbegränsande ämnen för sura sulfatjordar. I tidigare undersökningar har behandlingar med kalkprodukter visat sig höja pH, minska metallutsläpp och neutralisera utloppsvatten ur sura sulfatjordar (Högfors-Rönholm m.fl. 2017). Förutom att höja pH är kalkens uppgift att

neutralisera svavelsyra som bildas vid oxidation av sulfatjorden och fälla ut metaller. Kalk kan också fungera som en barriär för syre under tider då grundvattennivån är låg, genom att bilda en kalkfällning på sprickväggarna som hindrar kontakt mellan syre och sulfiderna. Finkornig kalk användes för att suspensionen skulle transporteras genom makroporer i marken på ett så brett område som möjligt och möjligen ha förmågan att penetrera även det inre jordmaterialet. Höjande av pH minskar svaveloxiderande mikrobernas aktivitet. Torvbehandlingsens uppgift är att fungera som en antioxidant. Organiskt material har visat sig ha förmågan att höja pH i sura sulfatjordar genom reduktion (Virtanen m.fl. 2013). Torven bryts ner av aeroba bakterier och leder till syrebrist i marken, som i sin tur gynnar anaeroba bakterier som konverterar sulfater till sulfider (Michael m.fl. 2015). Således fungerar torven som en energikälla för svavelreducerande bakterier.

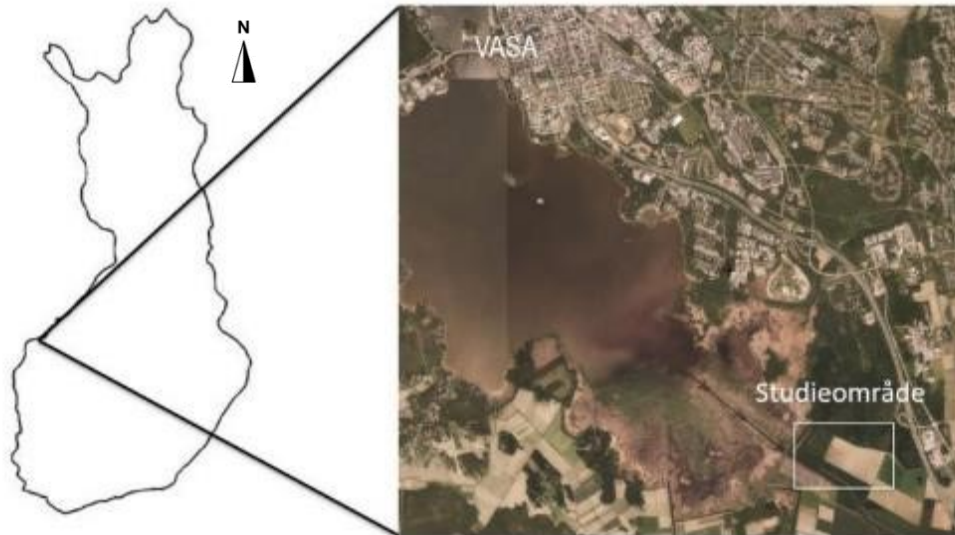
Denna avhandling gjordes inom PRECIKEM 2-projektet. PRECIKEM 1 och 2 är långvariga miljöprojekt (2010-2014, 2015-2018) där målsättningen är att utveckla metoder och behandlingar med hjälp av vilka bördiga sura sulfatjordar kan användas på ett miljövänligt och hållbart sätt och minska syra- och metallutsläpp i vattendrag. I denna undersökning gjordes försök att minska på oxidationen i sura sulfatjordar och skapa mer reducerande förhållanden samt minska metallutsläpp från ifrågavarande jordar, genom att höja pH och minska svaveloxiderande mikrobernas aktivitet genom kemiska precisionsbehandlingar med kalkprodukter och torv. Dessutom undersöktes kemikaliernas spridning i spricksystemen. Genom att följa effekterna av behandlingarna på Fe^{2+} , pH och total reducerbar svavel i proven kunde data fås om oxideringsförhållanden. Experimenten gjordes i laboratorieskala, men även test i naturlig skala har utförts. Resultat från experiment i laboratorieskala motsvarar inte direkt fältförsök eftersom naturliga variationer finns. I stort sett har behandlingarna i fält dock varit effektiva (Dalhem m.fl. 2018). Behov för nya metoder finns, på grund av att de gamla metoderna, så som ytkalkning visat sig att vara ineffektiva för att motverka oxidationen (Virtanen m.fl. 2013). Hypotesen i denna avhandling var att med hjälp av kalkprodukter och organiskt material kan pH höjas och neutralisera aciditeten i sura sulfatjordar och dessutom kan metallutsläpp minskas. Ett högre pH skulle också göra förhållanden ogynnsamma för svaveloxiderande mikrober och

följaktligen minska på oxidationen. Samtidigt skulle de svaveloxiderande mikrobernas population minska, vilket resulterar eventuellt i att oxidationen av sulfider inte sker lika snabbt.

2. Material och metoder

2.1. Studieområde

Jordproverna som användes i laboratorieexperimenten inför denna avhandling var tagna från PRECIKEM försöksfältet i Korsholm, Finland (figur 1). Proverna var tagna från ett oxiderat jordlager som var beläget 80-95 cm under markytan. I området förekommer svavelrika sediment som avlagrades efter den senaste glaciationen i Littorinahavet, nuvarande Östersjön, under Holocen (Boman m.fl. 2010). På havsbotten lagrades större mängd sediment och organiskt material 8000-4000 år sedan än i dag eftersom klimatet var varmare. Sulfidrika sediment bildas ännu idag vid kuster där syrefattiga förhållanden råder. Cirka 130 år sedan steg sedimenten på studieområdet ovanför havsytan på grund av isostatisk landhöjning och befinner sig nu ca en meter ovanför havsytan. På 1950-talet omvandlades området till jordbruksmarker och dränerades kraftigt vilket ledde till en sjunkning av grundvattennivån och orsakade formation av sura sulfatjordar. Det totala svavlet i sedimentet består av ca 50 % metastabila järnsulfider och 50 % pyrit (Boman m.fl. 2008; Wu m.fl. 2013).



Figur 1. Studieområdet i Korsholm (Google Maps 2018).

En typisk jordprofil från PRECIKEM-försöksfältet består av följande delar: de översta 20 cm består av ett plöjskikt med mycket organiskt material. Detta skikt har typiskt ett högre pH (6-7) på grund av ytkalkning. Under detta skikt förekommer ett 0,2 – 1,4 m tjockt brungrått lerigt lager med järnfällningar och rötter. Här sjunker pH drastiskt under 4. Vid 1,4 – 1,8 m övergår det brungråa lerskiktet till svart lera. Övergångsskiktet innehåller svarta lameller av sulfidlera, och pH stiger till ca 7. Från 1,8 m nedåt förekommer en reducerad svart homogen sulfidlera (figur 2).



Matjord,
organiskt
material

Oxiderat lager med
järnfällningar

icke-oxiderad
homogena sulfidlera

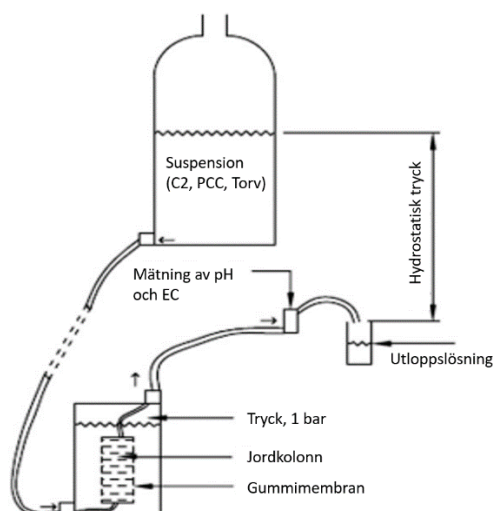
Figur 2. Profil över en sur sulfatjord i Korsholm, Vasa. Översta lagret är matjord med mycket organiskt material. Under detta lager finns den oxiderade sulfatjorden med synliga bruna järnfällningar. Understa lagret svart icke-oxiderad homogen sulfidlera.

2.2. Provtagning

Proverna blev tagna från ett oxiderat lager från PRECIKEM-försöksfältet. Det översta 30 cm av jordlagret togs bort, varefter 1,5 m långa polyetenrör med en diameter på 14,2 cm trycktes ner i marken med hjälp av en grävska. Rören lyftes upp och stängdes lufttätt för att hindra oxidation. Rören transporterades sedan till laboratoriet för kolonnexperiment (Wu m.fl. 2015).

2.3. Kolonnexperiment

Geokemiska analyser gjordes på prov från PRECIKEM-försöksfältet i ett s.k. kolonnförsök, där C2, PCC, torv, C2-torv och PCC-torvblandningar pumpades som suspensioner genom en jordprofil. C2 är en finkornig kalkprodukt med en median partikelstorlek på 2,5 μm . PCC (precipitated calcium carbonate, eng.) är syntetiskt framställd kalk bestående av 37% ultrafinkornig CaCO_3 med en median partikelstorlek på 0,3 μm . Dessutom är ett miljövänligt dispersionsmedel medblandat som hindrar flockulation och gynnar transport av CaCO_3 genom makroporer och sprickor samt bryts ner i marken. Torvtypen (H1) som användes i experimenten valdes på basis av dess förmultningsgrad enligt von Post skalan (H1-H10) där H1 har lägsta förmultningsgraden och H10 högsta. Kalkprodukterna C2 och PCC levererades av Nordkalk och torven av Vapo AB. Sammanlagt användes sex kolonner i experimentet, en kolonn per behandling. Ett polyetenrör (från provtagningen) sågades vid 80-95 cm (den oxiderade jordhorisonten) och jordprovet sattes i en lufttät kolonn inuti ett gummimembran. Kolonnen fylldes med vatten och trycksattes till 1 bar för att hindra vattenflöde mellan membranet och jordkolonnen. Försökets uppställning bestod av ett inlopp av suspension, jordprofil samt en insamling av utloppslösning (figur 3). Kolonnförsöket utfördes genom att pumpa jonbytt vatten genom jordprofilen före suspensionerna varefter pH och elektrisk konduktivitet (EC) mättes på utloppslösningen. Vissa skillnader i pumpade volymer finns på grund av skillnader i kemikaliernas permeabilitetförmåga. Samma mängd suspension av C2, PCC, torv och en PCC-torv samt C2-torvblandning pumpades igenom jordprofilen efter vilket pH och EC mättes på samma sätt. Efter pumpningen av suspensionerna pumpades vatten igen genom jordprofilen under hydrostatiskt tryck. Efter att experimentet slutförts, dissekerades jordprofilen för att undersöka hur suspensionerna har påverkat markens geokemi och hur suspensionerna har trängt genom profilen. Prov från jordkolonnen för laboratorieanalyser var tagna från stora sprickor och makroporer och det inre sprickfria jordmaterialet. Cirka 15 g jordprov togs, homogeniserades och sattes i 50 ml polypropylenrör. Analyser gjordes på sammanlagt 48 nedfrysta prov och av varje prov fanns det ett replikat och ett duplikat.



Figur 3. Schematisk bild av kolonnförsöket (vänster)(Wu m.fl. 2015) och praktisk uppställning (höger) (Adjetey 2017).

2.4 Laboratoriearbete

Svavelspeciering utfördes på nedfrysta prov som tinades upp före analyseringen. Proverna tinades upp i kvävgasatmosfär i rumstemperatur för att hindra oxidation av proven. Efter att proven tinat, vägdes provrören och 25 ml kvävespolat jonbytt vatten tillsattes i varsitt provrör. Sedan rördes proven om i en vortex för att få porvattnet och vattenlösliga fraktionen i suspension, efter vilket de centrifugerades på 3000 rpm i 10 minuter. 25 ml av lakvatten (supernatanten) av de centrifugerade provrören pipetterades i varsin 60 ml spruta. Lakvattnet filtrerades genom ett 0,20 µm filter och späddes ut till 100 ml. Av den utspädda lösningen togs 50 ml till vara för ICP-OES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, eng.) analys och jonbyteskromatografi. ICP-OES-analys användes för att bestämma Al, Cd, Ni, Zn och Fe halterna i lakvattnet och jonkromatografi användes för att analysera sulfathalterna. 35 ml av utspädda lösningen togs för mätning av pH och elektrisk konduktivitet. Resten av lakvattnet (15 ml) användes för Fe²⁺-speciering med en spektrofotometer.

Torrvikten var bestämd genom att väga upp 1,5–2 g våtprov i en porslinsdegel som placerades i en 105°C ugn i 24h. Degeln vägdes igen för att notera viktninskning och

torrvikten kunde bestämmas. Torrvikten användes i beräkning av total reducerbar svavel.

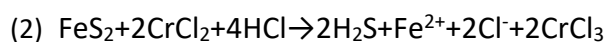
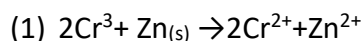
2.4.1 Svavelspeciering

Med hjälp av svavelspeciering kan olika svavelformer identifieras för undersökning av svavelgeokemi och t.ex. användas för riskkartering av sulfidrika sediment och bedömning av miljöriskzoner. Alla former av svavel är inte problematiska t.ex. elementärt svavel, som ofta förekommer i mindre koncentrationer och har inte egenskapen att producera syra i samma förhållande som mono- och disulfider, vilka kan orsaka stora miljöproblem på grund av deras oxidationsprodukter. Därför är det viktigt att identifiera svavelspecies. Svavelspeciering användes för att se om sulfidbildning skett på grund av behandling (Dalhem 2016).

Metastabila järnmonosulfider, pyrit och elementärt svavel upplöses med saltsyra (HCl) och reducerad kromklorid (CrCl_2) under uppvärmning till en fraktion som kallas HCrRS (hot chromium-reducible sulfur, eng.)(Dalhem 2016). Dessa upplösta svavelspecies omvandlas till vätesulfid, som sedan fälls ut som zinksulfid i ett medium som innehåller Zn-acetat. Mängden TRS (totala reducerade svavelspecies) kan sedan kvantifieras genom jodometrisk titrering av den utfällda zinksulfiden. Metoden utfördes enligt följande: Av upptinat jordprov vägdes upp ca 0,5-1g i 50 ml polypropylenrör (reaktionskärl), som spolades med kvävgas och kopplades med slangar till uppsamlingskärl vilka innehöll 10 ml av 4% alkalisk Zn-lösning och ett glasinflödesrör. Reaktionskärlen förseddes med en kork med två portar, var den ena var för transport av kvävgas och en för transport av H_2S till uppsamlingskärlet. Som reagens injicerades 10 ml 6M HCl och 10 ml av en reducerad kromlösning (CrCl_2) i reaktionskärlen. Reaktionskärlen och uppsamlingskärlen placerades på 60 °C vattenbad i tre timmar med kvävgasflöde genom hela systemet. Kvävgasflödet justerades till ca 3 bubblor per sekund (figur 4).

Kromlösningen preparerades genom att lösa upp CrCl_3 hexahydrat i 6 M HCl i förhållandet 1:2. Lösningen överfördes i ett kvävespolat kärl med zinkpulver i 1:5 förhållande (10g zinkpulver/50 ml CrCl_3). Färgen av kromlösningen ändrar från

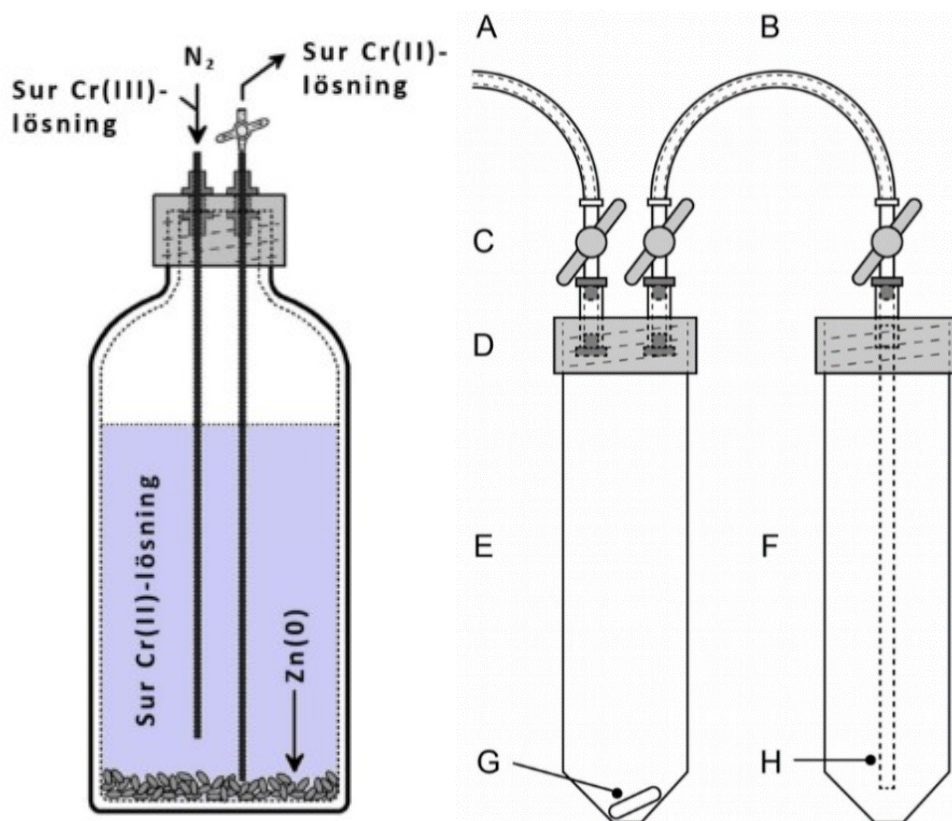
mörkgrön till ljusblå efter att trevärt krom reduceras till tvåvärt krom i kontakt med zink enligt reaktionen 1 (Burton m.fl. 2008): Upplösning av pyrit i den sura kromreduktionen sker enligt reaktion 2.



Mängden ZnS som fällts ut på ytan av glasstavarna i uppsamlingskärnen bestämdes genom jodometrisk titrering enligt följande: 20 ml jodlösning i små glasflaskor preparerades för varje titrering. För titreringen användes 250 ml erlenmeyerkolvar. 1 ml potatisstärkelse, Zn-lösningen och glasinflödesröret från uppsamlingskärlet hölls i e-kolven varefter 10 ml 6 M HCl och 20 ml jodlösning tillfördes i snabb takt. Lösningen rördes om och glasflaskan med jod spolades med jonbytt vatten för att få resterna av jod som blivit kvar i glasflaskan. Kolven placerades på magnetomrörning och den mörkblåa lösningen titrerades mot natriumtiosulfat tills lösningen blev klar. Tillsatta volymen tiosulfat noterades. Detta upprepades för varje prov. Den totala mängden reducerbar svavel (TRS) räknades enligt ekvationen:

$$\%S = [(V_1 \times M_1) - (V_{\text{tiosulfat}} \times M_{\text{tiosulfat}})] \times 1600 / \text{mg}_{\text{torrprov}}$$

V_1 = volym jodlösning (ml), M_1 = molariteten av jodlösningen, $V_{\text{tiosulfat}}$ = Volym tiosulfat (ml), $M_{\text{tiosulfat}}$ = molariteten av tiosulfat och $\text{mg}_{\text{torrprov}}$ = massan av provets torrsvikt i mg.



Figur 4. Reducerad kromlösning som användes för att lösa upp sulfider i jordprov (vänster). Reaktions- och uppsamlingskärl av ZnS (höger). (A) slang för inflöde av kvävgas, (B) Slang för transport av H_2S från reaktionskärl till uppsamlingskärl, (C) kranar, (D) Lufttåta korkar, (E, F) 50 ml polypropenrör som reaktionskärl och uppsamlingskärl, (G) magnetomrörare, (H) glasinflödesrör för transport av H_2S (Dalhem 2016).

2.4.1 Bestämning av Fe^{2+} med spektrofotometri

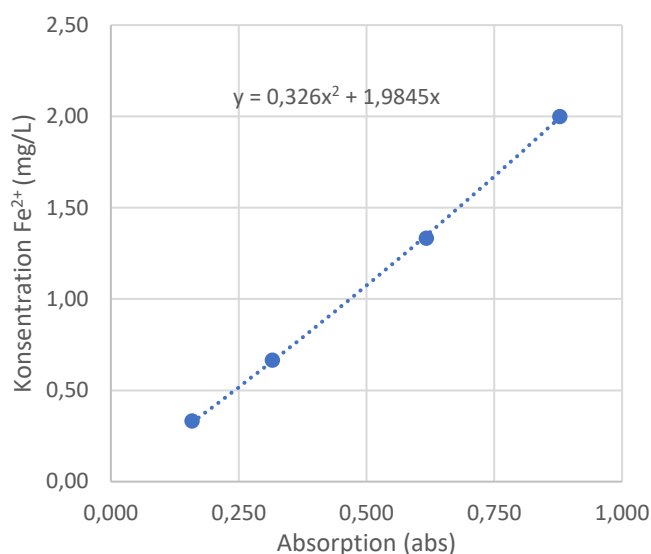
För bestämning av Fe^{2+} -halten i proverna användes 1,10-fenantrolinemetoden med Hach DR/2010-spektrofotometer (Fadrus & Malý 1975). Vid närvaro av Fe^{2+} reagerar 1,10-fenantrolin med järnet och bildar ett orangefärgat komplex, som absorberas av ljus vid våglängden 510 nm. Med hjälp av en spektrofotometer kan Fe^{2+} -halten bestämmas genom att mäta hur mycket ljus som absorberas (Fadrus & Malý 1975). Fyra järnstandardlösningar preparerades med kända halter järn: 0,5 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l och 3 mg/l (figur 5) genom att späda ut en lösning med 100 mg/l järn. 10 ml av standardlösningen och 5 ml av en färgreagens (glycin, NTA, fenantrolin), som reagerar med järn (ju starkare färgutveckling desto högre Fe^{2+} -halt), blandades i dekanterglas. Av denna lösning hälldes 10 ml över i kyvetter som placerades i spektrofotometern och absorbansen mättes. Absorbansvärdena på

standardlösningarna gav en lineär funktion som sedan användes som kalibreringskurva. Den optimala referensabsorbansen för standardlösningarna är 0,150 (0,5 mg/L), 0,300 (1 mg/L), 0,600 (2 mg/L) och 0,900 (3 mg/L). Kalibreringskurvans lineära ekvation användes för att räkna ut järnhalten i proven (figur 6).



Figur 5. Hach-spektrofotometern i bakgrunden och kyvetter med järnstandardlösningar (0,5 mg/L – 3 mg/L). En starkare färgutveckling i referensprov med högre Fe^{2+} -halt.

För järnspeciering av proven blandades 5 ml av provet (lakvattnet), 5 ml färgreagensen och 5 ml 1mg/l standardjärnlösningen i dekanterglas. 5 ml av standardjärnlösningen blandades in i för att komma över detektionsgränsen (absorbansvärde 0,150). 10 ml av denna lösning hölls i kyvetter och tre minuter väntades för att låta järn reagera med fenantrolinet, varefter absorbansen mättes. Absorbansvärdet för respektive prov representerar en punkt på kalibreringskurvan och således kunde Fe^{2+} -halterna räknas ut.



Figur 6. Kalibreringskurva för Fe²⁺ analyser med spektrofotometri på basis av fyra standardprov.

2.4.2 Mikro-XRF

Mikro-XRF analys användes för att se hur kalken spridit sig i spricksystemet. Analyser gjordes på ett kontrollprov, ett PCC-behandlat prov och tre stycken prov behandlat med C2. Ur jordkolonnerna genom vilka suspensionerna pumpades togs jordbitar vilka sågades till ca 1 cm tjocka och 5 cm breda "jordplattor". Dessa frystorkades för att bibehålla strukturen och sprayades med hårspray för att hindra dammande. Med hjälp av mikro-XRF analys kan elementkartor ritas upp där provets olika grundämnen syns med olika färger och intensiteter. Mikro-XRF är en snabb och effektiv metod som kan användas för att se fördelningen av grundämnen och skillnader i halter av grundämnen i sedimentprov. Halterna analyserades med 100 µm mellanrum och framställdes sen som elementkartor. Apparatmodellen Bruker M4 TORNADO användes för analyserna. En rodiumtub genererar en röntgenstrålning (20–50 keV) och fokuseras till en ca 25 µm analyspunkt med hjälp av en polykapillär lins. Apparaten kalibrerades med hjälp av referensprov med kända grundämneshalter (Bruker 2018). Halterna som mättes med mikro-XRF var semikvantitativa och användes för att undersöka spridningen av element i proven.

3 Resultat

3.4 Inre jordmaterial

Variablernas medianvärden för inre jordmaterial är sammanställda i tabell 1. Kontrollprovernas median pH-värde för jordproven var 3,8 och 4,8 för lakvatten. I både jordprov och lakvatten steg pH för alla behandlingar. Störst var stigningen i lakvatten med kombinationen av C2-torv och PCC-torv, för vilka pH steg till 5,7 i båda. I jordprovet steg pH mest för kombinationen med PCC-torv där pH steg till 4,7 (figur 7).

Kontrollerna hade en median konduktivitet på 32 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Behandlingen med C2 höjde EC mest (44 $\mu\text{S}/\text{cm}$), dock var höjningen liten. PCC-behandlingen höjde också EC (38 $\mu\text{S}/\text{cm}$) medan den sjönk efter de andra behandlingarna. Mest sjönk EC för PCC-torvbehandling (15 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Kalkprodukterna höjde konduktiviteten medan torvinnehållande behandlingar sänkte den (figur 8).

Medianhalten för järn i kontrollproven var 0,42 mg/L och sjönk efter alla behandlingar. Mest sjönk Fe^{2+} -halterna efter PCC-behandlingen (0,10 mg/L). Skillnaderna i järnhalterna för behandlingarna är väldigt små och ingen av behandlingarna står ut (figur 8).

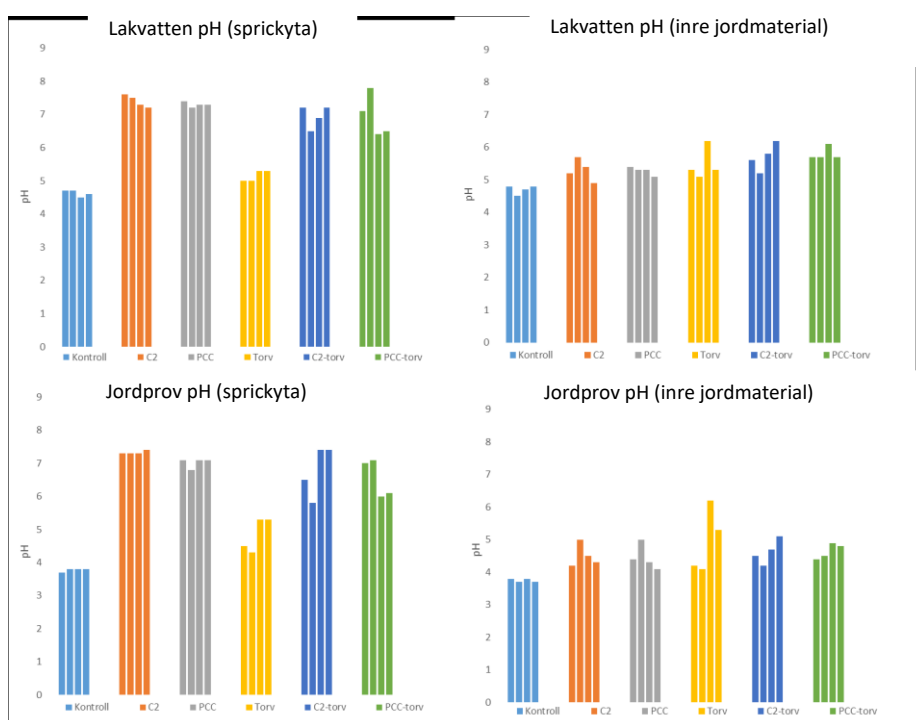
Medianhalten för TRS i kontrollproverna var 0,01 % och höjdes efter alla behandlingar förutom PCC. Mest höjde torv-behandlingen (0,18 %)(figur 8). Skillnaderna mellan kontrollproven och behandlade prover var dock väldigt små (figur 8).

Tabell 1. Variablernas medianvärden för inre jordmaterial sammanställda enligt behandling.

Behandling	pH (lakvatten)	pH (jordprov)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Fe^{2+} (mg/L)	TRS (%)	SO_4 (mg/L)
Kontroll	4,8	3,8	32	0,42	0,01	30
C2	5,3	4,4	44	0,18	0,07	54
PCC	5,3	4,4	38	0,10	0,01	43
Torv	5,3	4,8	16	0,12	0,18	8
C2-torv	5,7	4,6	20	0,14	-	17
PCC-torv	5,7	4,7	15	0,20	0,12	11

3.5 Sprickytör

Variablernas medianvärde för sprickytdata är sammanställda i tabell 2. Kontrollen hade ett lågt median pH-värde på 3,8 i jordproven och 4,7 i lakvattenproven, liknande till kontrollproven från det inre jordmaterialet. Däremot steg median pH-värden klart högre efter behandlingarna i sprickytör än inre jordmaterialet. Stigningen var högst i C2- och PCC-behandlade proven i både lakvatten (7,3-7,4) och jordprov (7,1-7,3). Andra behandlingarna höjde också pH mycket starkare i sprickytproven än i inre jordmaterialet. Torvbehandling och kombinationerna med PCC och torv hade den minsta påverkan på pH, dock även de var höga jämfört med inre jordmaterialet (figur 7).



Figur 7. Värdena för pH i alla lakvatten och jordprov i alla analyserade prov.

EC var låg i kontrollproven men höga i C2- och PCC-behandlade proven. Medianvärdet för EC i kontrollproven var 39 $\mu\text{S}/\text{cm}$ och steg till 103 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respektive 129 $\mu\text{S}/\text{cm}$ efter C2- och PCC-behandlingarna, vilket var en mycket starkare effekt än för inre jordmaterialet. Torven hade dock en likadan effekt i sprickytorna som i inre jordmaterialet där EC sjönk från kontrollvärdet (22 $\mu\text{S}/\text{cm}$). C2-torv och PCC-torv kombinationerna höjde också EC tydligt högre (76 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respektive 97 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i

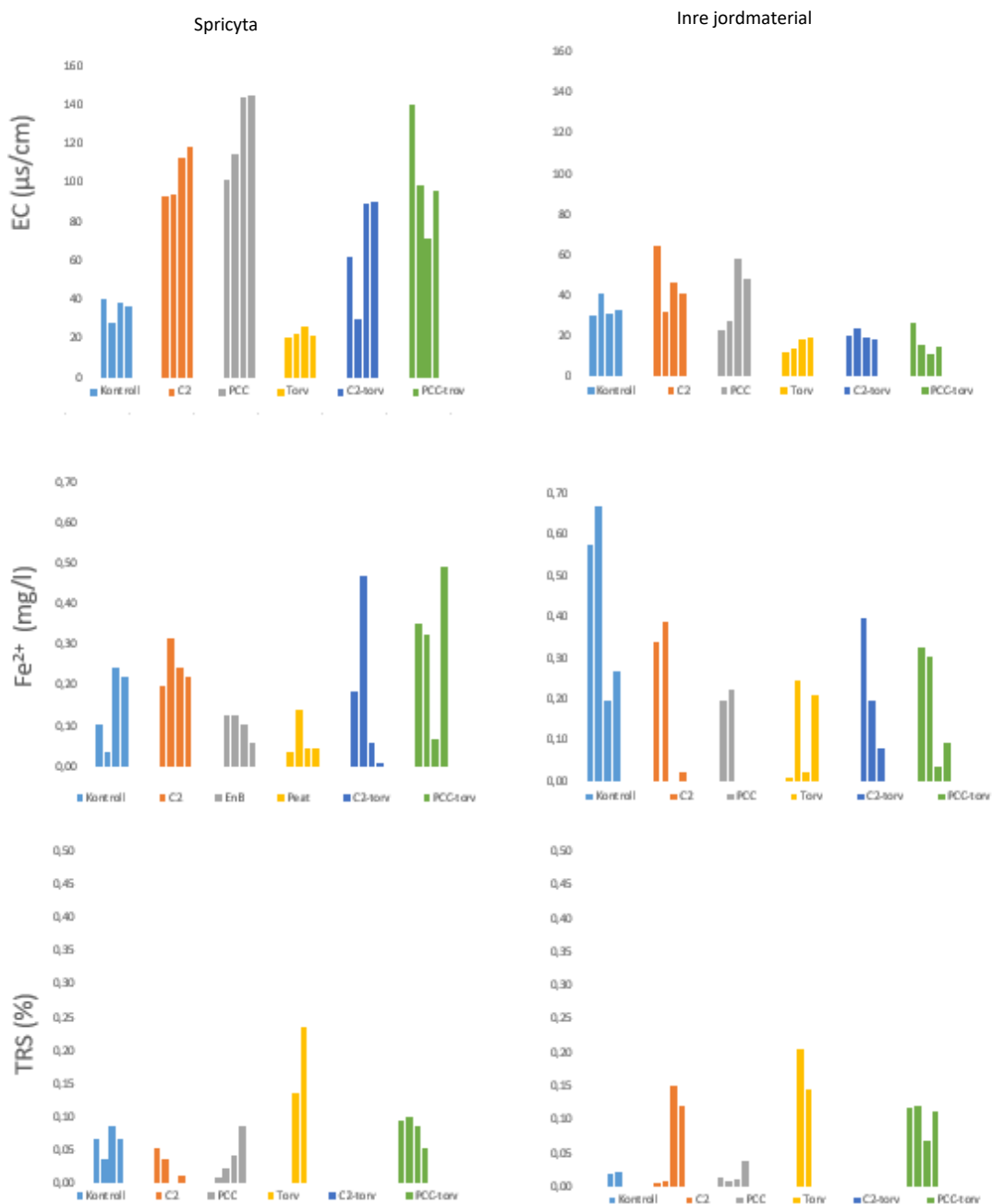
sprickytorna än i inre jordmaterialet, dock inte lika stark som C2 och PCC skilt (figur 8).

Medianen för Fe^{2+} -halter i kontrollproven i sprickytorna var 0,16 mg/L. Dessa halter skiljer sig inte märkbart från halter i det inre jordmaterialet. En liten höjning skedde efter C2- och PCC-torvbehandlingen, medan resten av behandlingarna sänkte Fe^{2+} -halterna. Största påverkan hade PCC-torvbehandlingen vilken höjde halten av Fe^{2+} till 0,34 mg/L (figur 8).

Total reducerbar svavel i kontrollproven från sprickyor var också låga. Kontrollproven hade ett TRS värde på 0,07 %. Sulfidhalten sjönk ytterligare till 0,02 % respektive 0,03 % efter behandling med C2 och PCC. Torvbehandlingen var den enda behandlingen som höjde sulfidhalten (0,18 %). Resultatens noggrannhet kan dock diskuteras på grund av att ingen data kunde fås för replikat 1 från torvbehandlade proven på grund av analysfel (figur 8).

Tabell 2. Variablernas medianvärden för sprickytprov sammanställda enligt behandling.

Sprickyta	pH (lakvatten)	pH (jordprov)	EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Fe^{2+} (mg/L)	TRS (%)	SO_4 (mg/L)
Kontroll	4,7	3,8	39	0,16	0,07	32
C2	7,4	7,3	103	0,23	0,02	70
PCC	7,3	7,1	129	0,12	0,03	104
Torv	5,2	4,9	22	0,05	0,18	16
C2-torv	7,1	7,0	76	0,12	-	42
PCC-torv	6,8	6,6	97	0,34	0,12	102



Figur 8. Elektrisk konduktivitet, Fe²⁺ och TRS i lakvatten för alla analyserade prov.

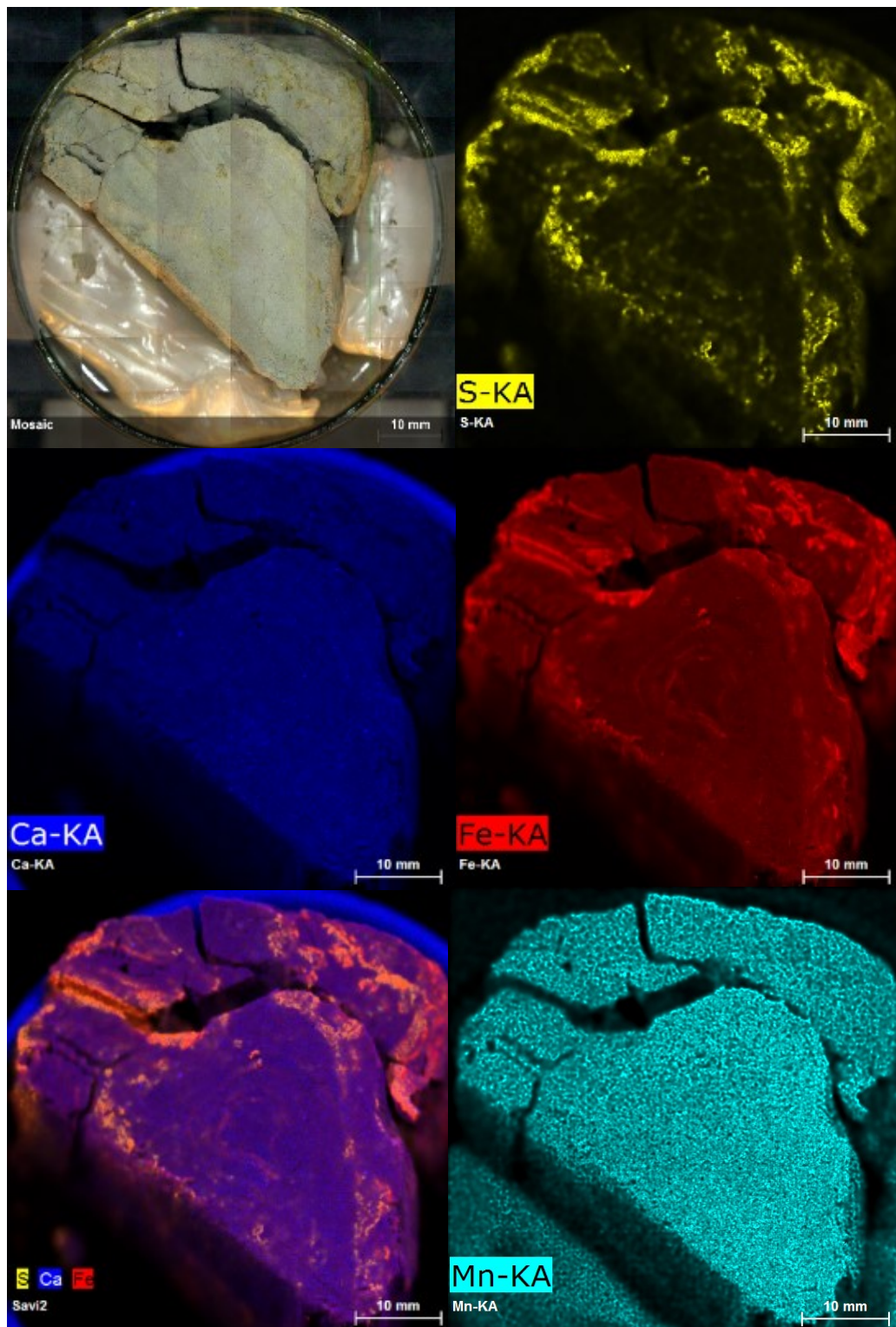
3.6 Spatial spridning av element i spricksystem

Elementkartorna på kontrollprovet, C2 behandlade proven, samt PCC behandlade provet såg alla väldigt lika ut. I alla analyserade prov detekterades järn och svavel som var koncentrerade runt sprickor. I kontrollprovet fanns det förhöjda halter svavel och järn koncentrerade kring sprickväggarna. Intensiteten var inte lika stark i innejordmaterialiet. Inga förhöjda halter kalcium detekterades i provet (figur 9). I det

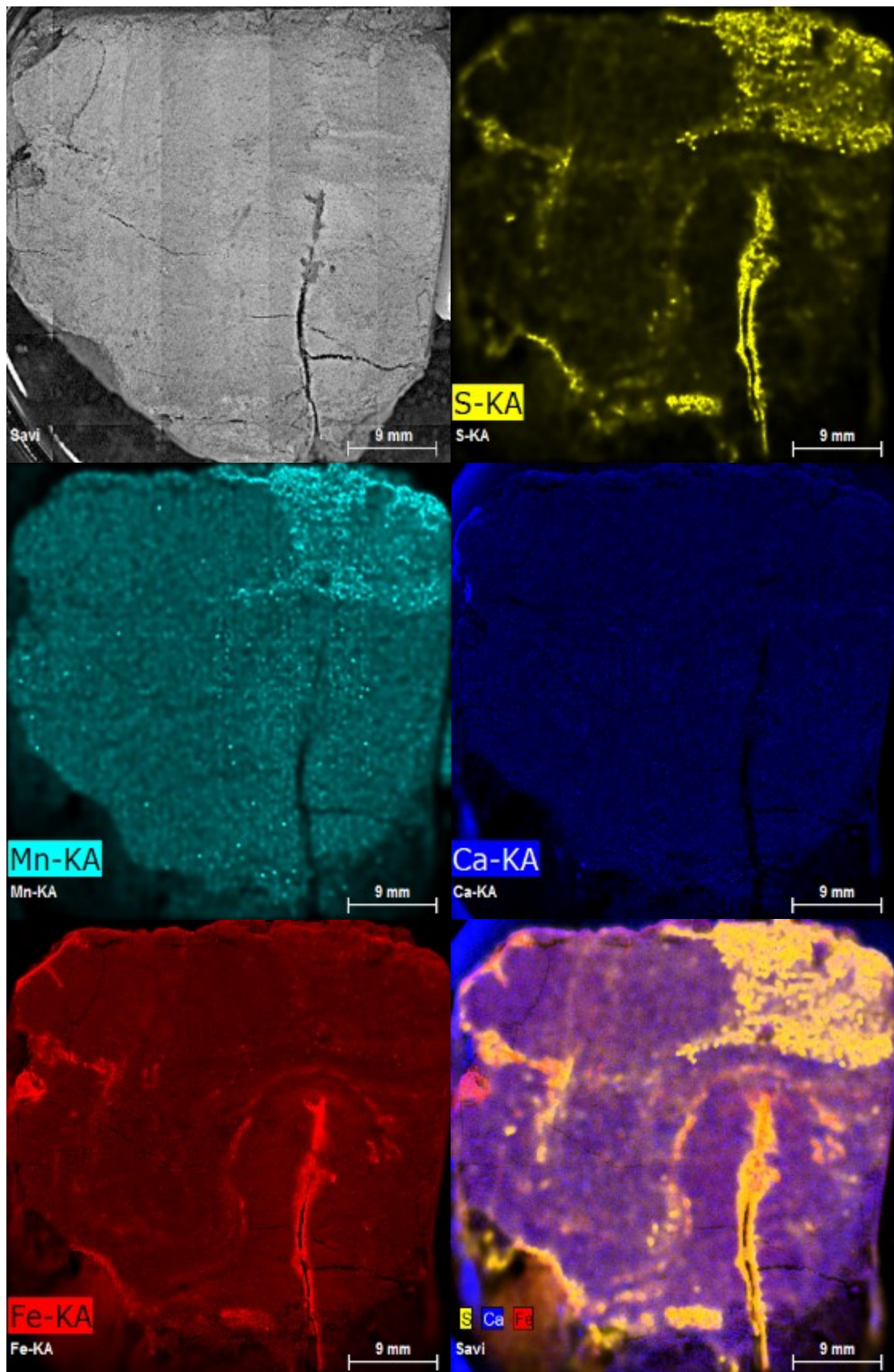
första C2 behandlade provet (1/3) fanns också svavel och järn kring sprickor på samma sätt som i kontrollprovet. Därtill fanns det förhöjda halter av mangan och kalcium i kanten av provet (figur 10). Det andra C2 provet var liknande till den första, där det fanns förhöjda halter svavel och järn i sprickväggar samt kalcium i hörnet av provet och förhöjda halter mangan i mitten och högra delen av provet. I provet syntes också växters rotgångar där det fanns förhöjda halter järn och svavel (figur 11). I det tredje jordprovet behandlat med C2 fanns bara få sprickväggar, i vilka till skillnad från de tidigare proven inte fanns högre halter av järn och svavel. I mitten av provet fanns ett mer kompakt område där intensiteten var starkare för järn, svavel och mangan. Även små mängder kalcium fanns i vänstra hörnet av provet (figur 12).

PCC-behandlade provet liknade proven behandlade med C2. Förhöjda halter svavel och järn detekterades i sprickväggarna samt lite kalcium i hörnet av provet. Inga högre halter mangan detekterades dock (figur 13).

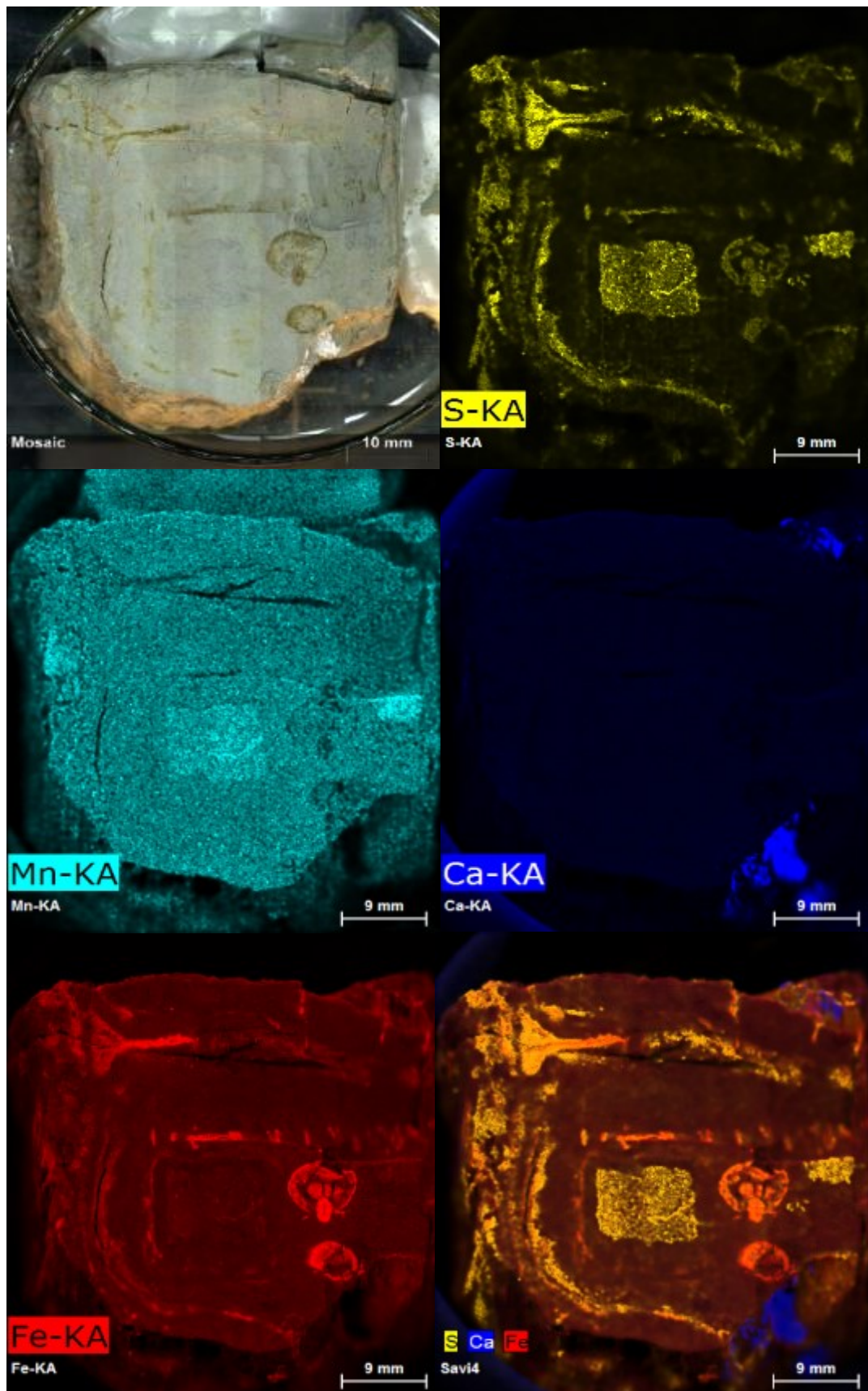
Det förväntades synas mycket kalk i sprickväggarna och också i inre jordmaterialet (för PCC behandlat prov) ifall kalk spridit sig som förväntat. I alla C2 proven och det ena PCC provet detekterades kalk, men bara små halter i någon kant av proven.



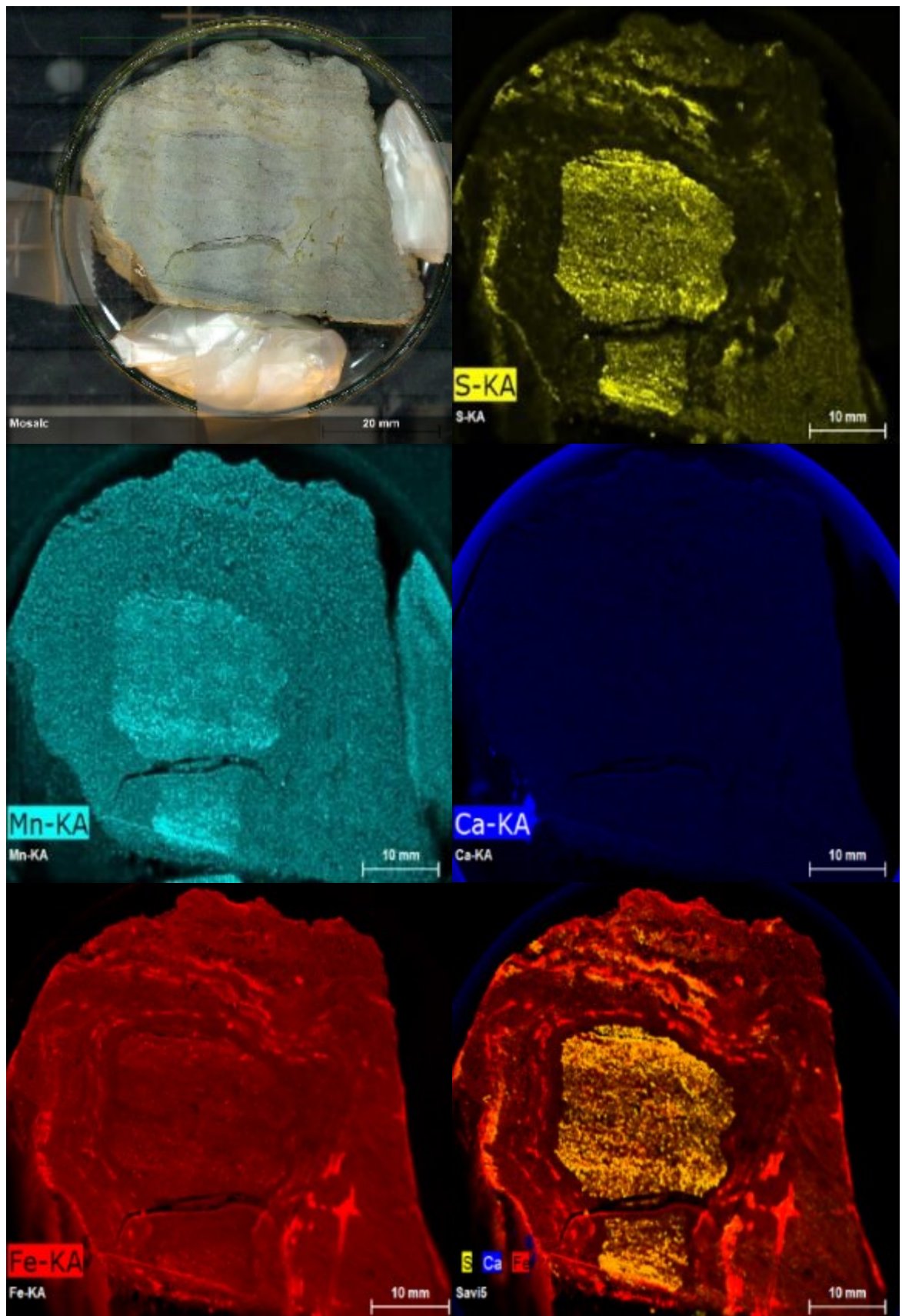
Figur 9. Elementkarta baserad på mätningar med mikro-XRF på ett kontrollprov. Förhöjda halter av svavel och järn i sprickväggarna. Ingen detektion av Ca eller Mn.



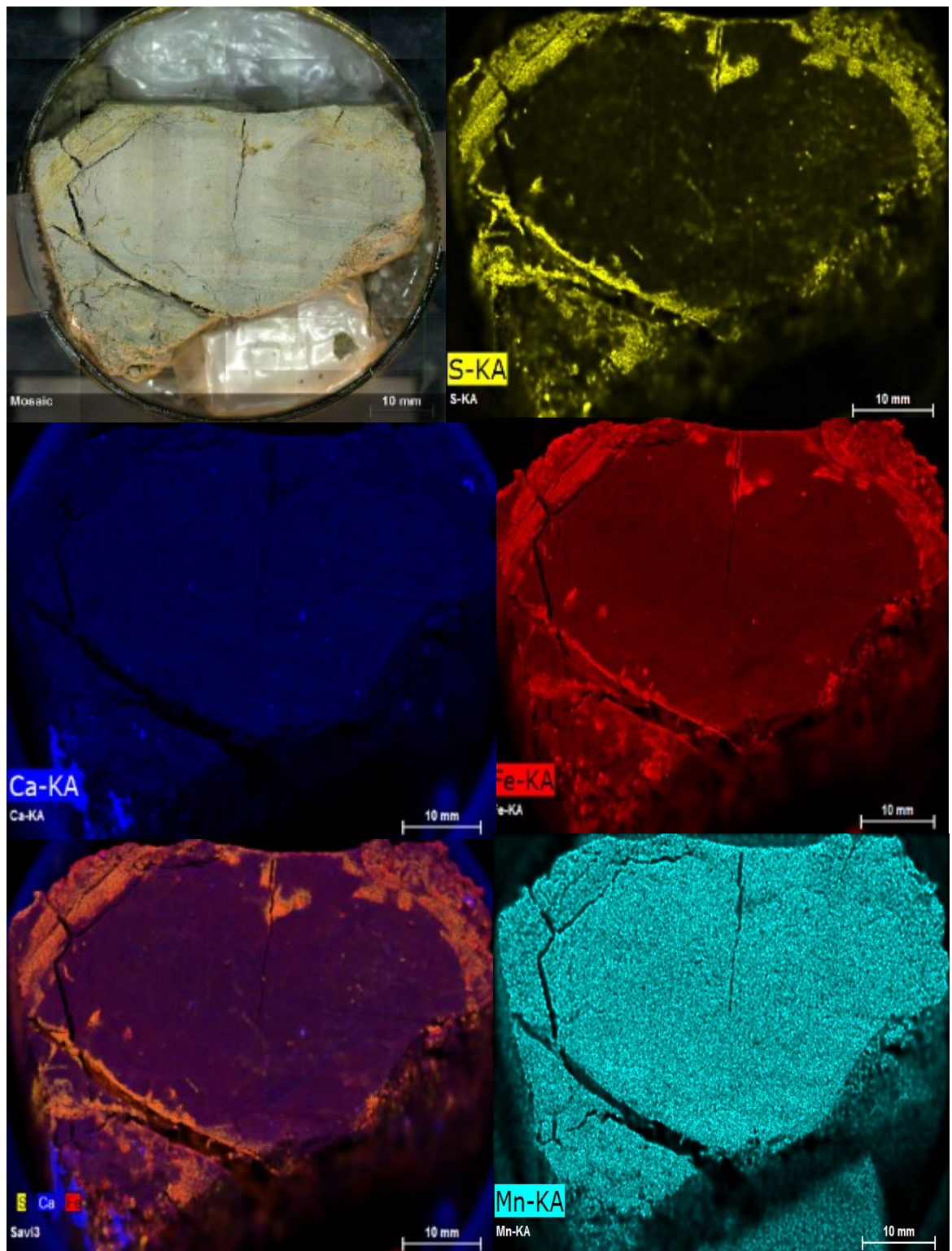
Figur 10. Elementkarta på ett C2-behandlat prov (1/3). Detektion av svavel och järn i sprickväggarna samt detektion av Mn i högra hörnet och Ca endast i övre kanten av provet.



Figur 11. Elementkarta på ett C2-behandlat prov (2/3). I provet syns rotgångar i vilka det bildats jarosit och järnhydroxider. Ca-fällningar i högra kanten av provet men inget i sprickväggarna.



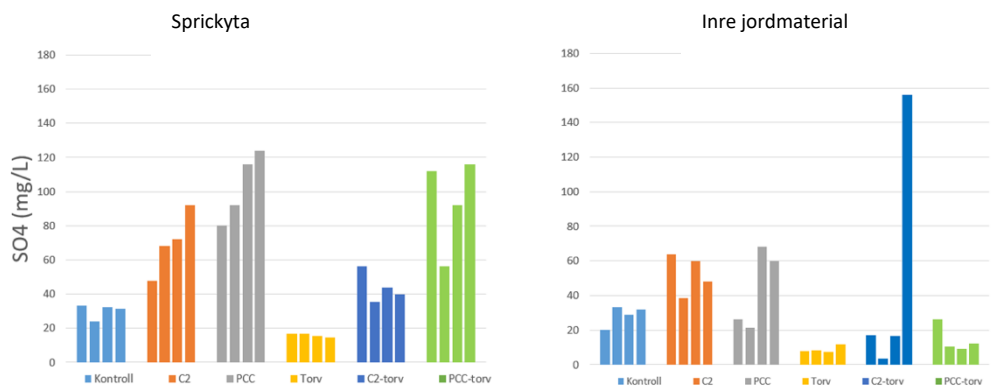
Figur 12. Elementkarta på ett C2-behandlat prov (3/3). Blåa ringen av Ca-detektion är kontamination från glasskålen som jordprovet placerades för analysen.



Figur 13. Elementkarta på ett PCC-behandlat prov. Också i detta prov högre järn och svavelhalter kring sprickor. Förhöjda halter Ca i nedre hörnet.

3.7 Elementkoncentrationer i lakvatten

Resultaten från ICP-OES analysen var opålitliga och otydliga och kunde inte användas i denna avhandling. Resultaten från jonkromatografianalysen var dock bättre. I inre jordmaterialet var medianhalten sulfat i kontrollproven 30 mg/L och blev högre efter behandlingar med C2 och PCC, men sjönk efter behandling med torvbehandlingarna. C2 behandlingen höjde sulfathalterna mest (54 mg/L) och lägsta halterna var efter torvbehandlingarna (8 mg/L)(tabell 1). Medianvärdet för sulfathalterna (SO_4) i kontrollen för sprickytproven var 32 mg/L. Alla behandlingarna utom torv höjde på sulfathalterna i lakvatten från sprickytorna. Haltstigningen var mycket starkare för sprickytorna än i inre jordmaterialet. Mest steg sulfathalten för PCC och PCC-torvbehandlade proven (104 mg/L respektive 102 mg/L)(tabell 2). Också i sprickytorna sänkte torven på sulfathalten (16 mg/L)(figur 14).



Figur 14. Halterna av sulfat i sprickytor och inre jordmaterial.

4 Diskussion

Målet med denna avhandling var att undersöka de geokemiska effekterna av kemisk precisionsbehandling i sura sulfatjordar med behandlingar med C2, PCC, torv, C2-torv och PCC-torv i kolonnförsök i laboratorieskala. Geokemiska effekter på hydrologiskt aktiva makroporer jämfördes med effekter i inre jordmaterialet. Fokus med arbetet var på spricksystemet (makroporer) och spridningen av de kemiska behandlingarna. Diskussionen delas enligt variablerna pH, Fe^{2+} , elektrisk konduktivitet, totala reducerbara svavel och SO_4 .

Behandlingarna, förutom PCC, förväntades inte ha någon märkbar effekt på det inre jordmaterialet. PCC har en väldigt liten partikelstorlek ($<1\ \mu\text{m}$) och därmed ansågs den ha förmågan att tränga sig bättre in i jordmassan än C2 och torv, vars partikelstorlek är betydligt större. Prov behandlade med PCC förväntades höja pH och mängden Ca^{2+} , som resulterar i en högre elektrisk konduktivitet, samt synliga kalkfällningar i elementkartan från mikro-XRF analysen.

Behandlingarna förväntades ha en större effekt på de hydrologiskt aktiva makroporerna än det inre jordmaterialet. Behandlingarna med C2 och PCC höjde pH och eftersom mer Ca^{2+} joner var tillgängliga höjdes även elektriska konduktiviteten. En sänkning av metallhalter förväntades att synas i resultaten på grund av högre pH leder till utfällning av metaller. Behandlingarna med torv förväntades höja TRS. Torven fungerar som en energikälla för svavelreducerande mikrober. I tidigare forskning har det visat sig att organiskt material i sura jordar kan gynna svavelreduktion i aeroba förhållanden (Michael m.fl. 2015). Dessutom fungerar organiskt material som en antioxidant (Högfors-Rönnholm m.fl. 2017). När mikrober bryter ner organiskt material konsumerar de syre och bildar CO_2 , vilket leder till syrefria förhållanden som krävs för bakteriell sulfatreduktion (Boman 2008).

Största delen av urlakningen av metaller och syra sker i makroporerna och det är viktigt att neutralisera dessa. Det högre pH-värdet för lakvattnet än jordprovet beror på att provet utspäddes med vatten och att lakvattnet representerar främst förhållandena i spricksystemen med vilka lakvattnet huvudsakligen var i kontakt med. När resultaten av behandlingarna jämförs mellan hydrologiskt aktiva sprickor och inre jordmaterialet, ser man tydligt att behandlingarna har påverkat sprickorna och makroporerna mycket starkare än inre jordmaterialet. Bara små skillnader finns mellan de behandlade proven och kontrollproven i det inre jordmaterialet. Resultaten liknar dock resultaten för sprickytor, men med en svagare effekt, vilket tyder på att samma reaktioner har skett, men inte lika starkt på grund av att kemikalierna inte kunnat penetrera och påverka jordmaterialet på samma sätt.

Som följd av behandlingarna kan en tydlig pH-ökning detekteras i både makroporerna och inre jordmaterialet. Ökningen syns dock mer tydligt i de hydrologiskt aktiva

makroporerna. Kalk löser sig i sura förhållanden och bildar lösliga bikarbonater och kalciumjoner som höjer pH (Brady & Weil 1996). PCC-behandlingarna förväntades ha större effekt på det inre jordmaterialet än C2 och torv eftersom den är finare, men enligt resultaten har inte PCC haft en större effekt än de andra behandlingarna. I makroporerna stiger pH-värden till neutralt i både lakvattnet och jordprovet, vilket visar att behandlingarna har fungerat och sura vatten som rinner igenom sprickor och makroporer neutraliserats. En höjning av pH är också viktig på grund av att möjligen göra förhållanden mindre gynnsamma för de svaveloxiderande mikroberna, som trivs i låga pH-förhållanden. En liten höjning i pH kan noteras efter torvbehandlingen i makroporerna och det inre jordmaterialet.

Angående elektrisk konduktivitet syns det tydligt att behandlingarna har påverkat de hydrologiskt aktiva makroporerna mycket starkare än inre jordmaterialet. Efter alla behandlingar, förutom torvbehandlingen, är konduktiviteten högre i makroporerna eftersom kalcit-innehållande behandlingarna frigör kalcium- och karbonatjoner, vilka höjer på konduktiviteten. Den lägre konduktiviteten efter torvbehandlingen kan förklaras med torvens förmåga som ett organiskt material att binda fria joner. Torv har en hög katjonbyteskapacitet och Ca^{2+} joner binds till torven, och på detta sätt minskar totala mängden joner i lakvattnet och därmed sänks konduktiviteten (Heikkinen m.fl. 1995). Konduktiviteten är även högre i inre jordmaterialet men resultaten är inte lika tydliga som i makroporerna. Behandlingarna har inte påverkat inre jordmaterialet på samma sätt på grund av att de inte trängt sig i jorden ordentligt.

C2-torv och PCC-torvblandningarna har också höjt på konduktiviteten i makroporerna. Konduktiviteten är dock lägre än behandlingarna enbart med C2 och PCC. Detta kan bero på att C2 och PCC i blandningen höjer konduktiviteten, medan torven i blandningen samtidigt sänker på den eftersom torven kan adsorbera joner. I inre jordmaterialet sjunker konduktiviteten även för C2- och PCC-torvblandningarna. Torven har haft den dominerande effekten i inre jordmaterialet och därmed har konduktiviteten sjunkit.

Fe^{2+} i alla prover var väldigt låga på grund av oxiderande förhållanden. Ingen tydlig trend ses i varken hydrologiskt aktiva makroporer eller inre jordmaterialet hur Fe^{2+} -halterna har påverkats av kemiska behandlingarna. Eftersom det inte syns några konsekventa skillnader mellan behandlingarna och eftersom det är stora skillnader mellan replikaten så förefaller det vara frågan om naturliga variationer. Halterna är dessutom så nära detektionsgränsen att inga tydliga slutsatser kan dras. Den låga halten kan bero på att inte tillräckligt tid användes för lakningen av proven när de preparerades för järnspeciering. Under denna korta tid hinner inte alla reaktioner ske. Problematiskt är att man inte heller kan vänta för länge på grund av att oxidation av Fe^{2+} till Fe^{3+} sker snabbt. Redan vid provtagningsskedet borde jordprovet blandas om med vatten så mer tid för lakning skulle finnas. En högre mängd Fe^{2+} efter behandlingarna skulle ha påpekat mer reducerande förhållanden, men detta syns inte i resultaten.

Det totala reducerbara svavlet (TRS) i alla prov var också väldigt lågt. I både makroporerna och inre jordmaterialet kan ses en liten höjning av TRS efter behandling med torv och PCC-torv. Detta kan tyda på att reducerande förhållanden har skapats med hjälp av torvbehandling. Halterna är dock väldigt låga, så det är svårt att dra några avgörande slutsatser ur resultaten. Dessutom finns ingen data av replikat 1 av de torvbehandlade proven, och inga resultat från C2-torvbehandlade proven. På grund av bristfällig data och väldigt låga halter kan inga definitiva slutsatser dras ur dessa resultat. De låga TRS-halterna kan bero på att sulfiderna hunnit oxiderat till svavelsyra.

I mikro XRF-bilderna detekterades järn och svavel tydligt i alla prov, speciellt i områden kring sprickor och makroporer. Både järnet och svavlet var koncentrerade på samma områden och kan antas vara schwertmanit ($\text{Fe}^{3+}_{16}(\text{OH},\text{SO}_4)_{12-13}\text{O}_{16} \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$) och jarosit ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Mindat 2018). Jarosit och schwertmanit är järnsulfatmineral som är stabila i låga pH-värden och förekommer i sura sulfatjordar och är viktiga källor av aciditet. Schwertmannit har en tydlig brungul färg (figur 15), som också syns i jordprofilen i figur 2. Jarosit bildas som resultat av partiell oxidation av pyrit och vid mer reducerande förhållanden förvandlas jarosit till andra järnmineral som

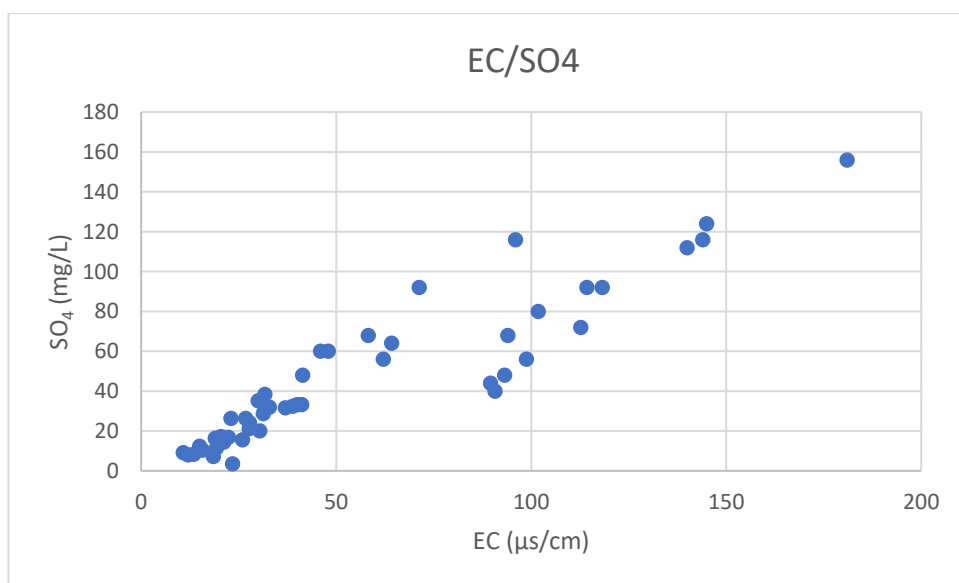


Figur 15. Schwermannit (Mindat 2018).

t.ex. goetit (Vithana 2014). I alla C2 behandlade proven detekterades även mangan, vilka antagligen är manganoxider. Dessa var koncentrerade i inre jordmaterialet av proverna, vilket kan tyda på att dessa områden inte är oxiderade lika starkt, eftersom mangan hör till de mera lättlakande elementen (Österholm & Åström 2002). I alla C2-behandlade proven och PCC-behandlade provet sågs små kalkfällningar i kanten av provet, som också kunde ses med blotta ögat och antas vara kontamination. Spåren av kalk syns inte men på grund av förhöjd pH och EC har sprickorna blivit påverkade av suspensioner. Det förväntades att synas kalkfällningar kring sprickväggar, samt detektion av kalk i inre jordmaterialet. I de prov som analyserades fanns inga indikationer på att PCC eller C2 skulle ha spridit sig som förväntat i spricksystemet. Enskilda sprickor står för merparten av vattenflödet och det är möjligt att sprickor som vatten inte transporterats igenom analyserades. Resultaten visar dock att pH höjdes i sprickytorna med C2- och PCC-behandlingarna, vilket tyder på att sprickytorna blivit påverkade av suspensionerna, men kalken har löst sig och spolats bort med vattnet. Analyserna gjordes på slumpmässiga jordklumpar från sprickor från jordkolonnexperimentet. Ett bättre sätt skulle ha varit att ett tvärsnitt av hela kolonnprofilen med jordprovet och på så sätt kunna analysera alla sprickor som fanns i kolonnen. Resultaten visar att det finns jarosit och schwermannit närvarande, men nästan inget om hur C2 och PCC spridit sig i spricksystemet.

Resultaten från ICP-OES analysen var otydliga och opålitliga. Halterna av de viktigaste metallerna i porvattnet var alla under detektionsgränsen. Resultaten från analysen kunde ej användas. Höga metallhalter förväntades att synas i kontrollproven, som skulle sjunka efter kemiska de behandlingarna.

Resultaten från jonbyteskromatografianalysen var dock bättre. Sulfathalten steg i hydrologiskt aktiva makroporer som var behandlade med C2 eller PCC. Sulfathalterna korrelerar bra med elektrisk konduktivitet. Sulfaten är den huvudsakliga faktorn som styr elektriska konduktiviteten (figur 16). Jarosit och schwertmannit som finns i sprickväggarna är stabila i låga pH, men när pH höjs med hjälp av C2 och PCC, löses järnsulfatmineralen upp och frigör sulfat vilket leder till högre sulfathalt och därmed högre elektriska konduktiviteten. Detta kan också ses i mikro-XRF resultaten, där det syntes förhöjda svavelhalter i sprickväggarna. Eftersom torven inte höjer pH tillräckligt, löses inte järnsulfatmineralen upp och är orsaken till att sulfathalterna är inte lika höga för torvbehandlingen.



Figur 16. Korrelation mellan elektrisk konduktivitet och sulfathalt i analyserade prov.

Enligt resultaten verkar det vara en blandning av antingen PCC och torv eller C2 och torv som fungerat bäst. Båda blandningarna höjer pH till ca 7, har den största effekten också på det inre jordmaterialet och har en höjande effekt på TRS. I högre pH-förhållande blir metaller olösliga, neutraliserar utloppsvatten från jordarna, samt gör förhållanden ogynnsamma för svaveloxiderande bakterier. Högre sulfidmängd tyder

också på att svavelreducerande bakterier trivs bättre och oxidationen fördröjs. Inga tydliga resultat erhöles från Fe^{2+} -halterna på behandlade prov. Halterna var väldigt låga i alla proven på grund av oxiderande förhållanden och Fe^{2+} haltskillnader var beroende av naturlig variation. Inga slutsatser av hur behandlingarna påverkat på Fe^{2+} -halterna kan dras. Järnspecieringen och svavelspecieringen visar inga tydliga resultat och kemikalierna har inte spridit sig så som förväntat. De enda tydliga resultaten som erhöles var en tydlig pH-, EC- och SO_4 -höjning efter behandling med C2 och PCC. Också metallhalterna från ICP-OES analysen var inte sådana som förväntades. Resultaten berättar att oxidationen kan fördröjas med en pH stigning, men reducerande förhållanden har inte bildats med hjälp av behandlingarna. Resultaten av lakningarna (pH och EC) visar att sprickorna blivit på något sätt påverkade av behandlingarna, men mikro-XRF analysen visar att kalcium inte finns kvar, eller inte spridit sig genom de sprickor som analyserades.

För framtida studier krävs det flera prov med elementhalter över detektionsgränsen. Därtill borde en bra metod utvecklas för att hinna laka ut provet ordentligt utan att provet hinner oxidera, så en noggrann mätning av Fe^{2+} kunde göras. C2 och PCC kan användas för att höja pH i sura sulfatjordar och neutralisera aciditet. Det är dock osäkert hur länge geokemin påverkas av dessa behandlingar och hur mycket av suspensionerna borde pumpas för att de skulle vara så effektiva som möjligt. Förbättringar i provtagningsskede för mikro-XRF analysen kunde också göras. För att få en bättre bild av hela spricksystemet borde ett tvärsnitt av kolonnen tas efter pumpningen av suspensionerna. På så sätt kan alla sprickor i kolonnen analyseras och en bättre överblick fås av suspensionernas spridning. Bra effekter av behandlingarna syntes i kolonnförsök. Hur dessa effekter fungerar i fält är något som bör utredas i framtiden.

5 Slutsatser

Denna studie gjordes för att undersöka hur man med hjälp av kemisk precisionsbehandling kan fördröja eller hindra oxidation i sura sulfatjordar, samt undersöka hur kemiska precisionsbehandlingarna påverkar geokemin i makro- och mikroporer samt inre jordmaterialet. Oxidation av sura sulfatjordar kan orsaka stora

miljöproblem i vattendrag och akvatiska miljöer genom deras potential att frigöra aciditet och mobilisera metaller.

Hypotesen var att med hjälp av att höja pH förhållanden med kalkprodukter, kunde igenomrinnande sura vattnet neutraliseras, pH höjas, metallutsläpp minskas och med behandling av torv kunde förhållanden göras ogynnsamma för svaveloxiderande mikrober och i bästa fall leda till sulfatreduktion. Kemiska precisionsbehandlingar utfördes på jordkolonner genom vilka suspensioner pumpades. Spricksystemet analyserades med mikro-XRF för att se hur behandlingarna spridit sig. Oxidationsförhållanden undersöktes genom svavel- och järnspecieringanalyser på sedimentprov och metallhalter i lakvatten analyserades med ICP-OES samt sulfathalter med jonkromatografi.

Med behandlingarna lyckades pH höjas i både lakvattnet och i jorden till neutralt, vilket tyder på att aciditet och utloppsvatten från sura sulfatjordar neutraliseras. Torvbehandlingarna visade inga tydliga resultat på att oxidationsförhållanden ändrats. Inga definitiva slutsatser ur resultaten kan dras ifall mer reducerande förhållanden lyckats skapats med kemiska behandlingarna. Kalkprodukterna spred sig bara igenom vissa sprickor och makroporer men penetrerade inte det inre jordmaterialet. Resultaten tyder på att oxidationen kan fördröjas med höjning av pH, men det är oklart hur länge som effekten av behandlingen varar. Behandlingarna är ett effektivt sätt att höja pH på spricktor och eftersom vattnet transporteras längs dessa hade lakvatten från sprickytorna klart högre pH. Vid högre pH frigjorde Fe-SO_4 fällningar sulfat, vilket ledde till att sulfathalterna var högre i sprickytorna där pH också var högre.

Vidare utveckling kunde göras genom analys av flera prov så mer data kunde fås. Undersökning av spridningen i spricksystemen kunde förbättras genom analys av alla sprickor i jordkolonnen för att få bättre bild hur bra suspensionerna spridit sig. Därtill krävs framtida experiment i större skala, och studier om hur länge påverkas jorden av behandlingarna, hur stora mängder suspension borde användas och i hurdana koncentrationer.

6 Erkännande

Ett tack riktas till PRECIKEM 2-projektet som möjliggjorde denna intressanta studie. Ett stort tack vill jag rikta till Peter Österholm för hans hjälp med skrivandet och utformandet av avhandlingen. Jag vill även rikta ett stort tack till Krister Dalhem för hjälp i laboratoriearbetet och värdefulla råd inom forskningsområdet.

7 Litteraturförteckning

Adjetey K.B., (2017) *Mitigating the release of acidity and metals from an acid sulfate soil*. Examensarbete, 30 s. Yrkehögskolan Novia

Arkesteyn G., J., M., M. (1980). Pyrite oxidation in acid sulphate soils: The role of microorganisms. *Plant and Soil* (1980), vol. 54, ss. 119-134

Boman, A. (2008). *Sulphur dynamics in boreal potential and actual acid sulphate soils rich in metastable iron sulphide*. Doktorsavhandling, Åbo Akademi (2008), 70 s.

Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K., Åström, M.E. (2010). Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments in rich metastable iron sulfide. *Geochemica et Cosmochimica Acta* (2010), vol. 74, nr 4, ss. 1268-1281.

Boman, A., Åström, M. & Fröjdö, S. (2008). Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide – The role of artificial drainage. *Chemical Geology* (2008), vol. 255, nr 1-2, ss. 68-77

Burton, E., Sullivan, L.A., Bush, R.T., Johnston, S.G. & Keene, A.F. (2008). A simple and inexpensive chromium-reducible sulfur method for acid-sulfate soils. *Applied Geochemistry* 23 (2008), ss. 2759 – 2766.

Brady, N., C., Weil, R., R. (1996). *The Nature and Properties of Soils*. (12. Uppl.). Prentice-Hall Inc. 881 s.

- Dalhem, K.** (2016). *En utvecklad analysmetod för bestämning av svavelspecies i sediment*. Opublicerad pro gradu-avhandling 58 s. Åbo Akademi
- Dalhem, K., Engblom, S., Sten, P., Österholm P.** (2018). Subsurface hydrochemical precision treatment of a coastal acid sulfate soil. Submitted to *Applied Geochemistry* 8.8.2018. In review.
- Fadrus, H., Malý, J. (1975).** Suppression of Iron(III) Interference in the Determination of Iron(II) in Water by 1,10-Phenanthroline Method. *Analyst* (1975), vol. 100, ss. 549-554.
- Fanning D.S.** (2006). *Encyclopedia of Soil Science*. Vol 1. Taylor & Francis Group. 584 ss.
- Fältmarsch, R.** (2010). *Biogeochemistry in acid sulphate soil landscapes and small urban centres in Western Finland*. Doktorsavhandling 69 ss. Åbo Akademi (2010).
- Heikkinen, K., Ihme, Raimo., Laakso, Esko.** (1995). Contribution of cation exchange property of overflow wetland peat to removal of NH_4^+ discharged from some Finnish peat mines. *Applied Geochemistry* (1995), Vol. 10, nr 2, ss. 207-214.
- Högfors-Rönnholm, E., Christel, S., Dalhem, K., Lillhonga, T., Engblom, S., Österholm, P., Dopson, M.** (2017). Chemical and microbial evaluation of novel chemical treatment methods for acid sulfate soil. *Science of The Total Environment* (2018), Vol. 625, ss 39-49.
- Michael, P.S., Fitzpatrick, R., Reid, R.,** (2015). The role of organic matter in ameliorating acid sulfate soils with sulfuric horizons. *Geoderma* (2015), vol. 255-256, ss. 42–49.
- Schieber, J.** (2011). Iron sulphide formation. *Encyclopedia of Geobiology* (2011) ss. 486-502. Springer Netherlands.
- Soil Survey Staff** (2015). *Illustrated guide to soil taxonomy* (12. uppl.) United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. 492 s

Toivonen, J. (2013). *Effects of anthropogenic and natural hydrological changes on the behavior of the acidic metal discharge from acid sulfate soils in a river- and lake system in western Finland*. Doktorsavhandling, Åbo Akademi, 56 s.

Vithana, C.L., Sullivan L.A., Bush, R.T., Burton E.D.,(2014). Jarosite quantification in soils: An enhanced sequential extraction procedure. *Applied Geochemistry* (2014), vol. 51 ss. 130-138

Ward, N., J. (2004). *Sulfide oxidation on some acid sulfate soil materials*. Doktorsavhandling, Southern Cross University.

Wu, X., Stén, P., Engblom, S., Nowak, P., Österholm, P., Dopson, M. (2015). Impact of mitigation strategies on acid sulfate soil chemistry and microbial community. *Science of The Total Environment* (2015), vol. 526, ss. 215-221

Wu, X., Wong, Z.L., Sten P., Engblom S., Osterholm P. & Dopson M., (2013). Microbial community potentially responsible for acid and metal release from an Ostrobothnian acid sulfate soil. *FEMS Microbiology Ecology* (2013), vol. 84,ss.555–563.

Österholm, P., Åström, M., (2002). Spatial trends and losses of major and trace elements in agricultural acid sulphate soils distributed in the artificially drained Rintala area, W. Finland. *Applied Geochemistry* (2002), vol. 17, nr. 9, ss. 1209 – 1218.

Elektroniska källor

Bruker (2018). Technical Details. URL: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/technical-details.html> besökt 22.07.2018

Mindat (2018). Jarosite Mineral Data. <https://www.mindat.org/min-2078.html> besökt 23.07.2018

Mindat (2018). Schwertmannite Mineral Data. <https://www.mindat.org/min-2078.html> besökt 6.10.2018

Google Maps (2018). Satellitbild. <http://www.google.fi/maps>